

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭57-184430

⑫ Int. Cl. ³	識別記号	府内整理番号	⑬ 公開 昭和57年(1982)11月13日
B 01 J 13/00		7203-4G	
B 01 F 17/00		7203-4G	発明の数 2
17/52		7203-4G	審査請求 未請求
C 09 D 1/00		7102-4 J	
// D 21 H 1/22		7921-4 L	(全 12 頁)

⑭ 高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体及び塗被組成物

⑮ 特 願 昭56-69140
 ⑯ 出 願 昭56(1981)5月7日
 ⑰ 発明者 古沢米正
 尼崎市元浜町4丁目50番地
 ⑱ 発明者 築坂亮吾

宝塚市仁川月見ヶ丘15番9号
 金口年男
 神戸市北区広陵町4丁目12番地
 ⑲ 発明者 信原政明
 西宮市甲陽園西山町1番2号
 ⑳ 出願人 株式会社白石中央研究所
 尼崎市元浜町4丁目78番地
 ㉑ 代理人 弁理士 三枝英二 外2名

明細書

発明の名称 高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体及び塗被組成物

特許請求の範囲

① 平均粒径が 0.1 ~ 1.0 μm の沈降炭酸カルシウム (II) 60 ~ 95 重量%と、上記平均粒径の 0.3 ~ 0.8 倍の平均粒径を有する沈降炭酸カルシウム (II) 5 ~ 40 重量%との混合炭酸カルシウム 100 重量部に、高分子ポリカルボン酸系分散剤 0.1 ~ 1.0 重量部及び無機電解質 0.01 ~ 1.0 重量部を配合してなり、全固形分濃度が 60 ~ 80 重量%であることを特徴とする高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体。

② 高分子ポリカルボン酸系分散剤が、アクリル酸系化合物、アクリル酸-マレイン酸共重合物、

アクリル酸-アクリル酸エステル共重合物及びマレイン酸とメチレン、酢酸ビニル又はエチレンとの共重合物から選ばれ、重合物中に少なくとも 1/5 のカルボキシル基を含有する分子量 500 ~ 100000 の水溶性物質及びそのアルカリ塩である特許請求の範囲第1項に記載の分散体。

③ 加熱電解質がカルシウム、亜鉛及びマグネシウムの水酸化物、塩化物、硫酸塩及び鉄塩から選ばれる特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の分散体。

④ 低剪断時見掛け粘度が 100 cP 以下及び高剪断時見掛け粘度が 600 cP 以下である特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の分散体。

- ⑤ 平均粒径が 0.1 ~ 1.0 μ の沈降炭酸カルシウム (I) 6.0 ~ 9.5 重量%と、上記平均粒径の 0.1 ~ 0.8 倍の平均粒径を有する沈降炭酸カルシウム (II) 5 ~ 4.0 重量%との混合炭酸カルシウム 1.00 重量部に、高分子ポリカルボン酸系分散剤 0.1 ~ 1.0 重量部及び無機電解質 0.01 ~ 1.0 重量部を配合してなり、全固形分濃度が 5.0 ~ 8.0 重量%である高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体の 1.00 乾燥重量部に、バインダー 1 ~ 2.5 重量部を配合してなり、全固形分濃度が 5.0 ~ 7.5 重量%であることを特徴とする高濃度低粘性炭酸カルシウム系塗被組成物。
- ⑥ バインダーが、でん粉、変性でん粉、オゼイン、ステレン-ブタジエン共重合体、アクリル-ステレン共重合体、メチルメタクリレート-

特開昭57-184430 (2)
ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体及びアクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体から選ばれた少なくとも 1 種の水溶エマルジョンである特許請求の範囲第 5 項に記載の組成物。

発明の詳細な説明

本発明は高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体及び塗被組成物に関する。

従来より炭酸カルシウムは、水系分散液の形態で紙工用や水系塗料用等に汎用されている。例えば紙工紙業界では、カオリン、クレー等の他の塗工紙用原料とともに、紙塗被料の基礎原料として慣用されている。一般に塗被料として用いられる炭酸カルシウムは、粒子径が微細となる程紙密

工表面の光沢が優れ、白色度、不透明度、インキ受理性等に優れた印刷用紙を考え得るため、特に強光沢を要求される高級印刷紙用には、粒子径 1 μ 以下、特に 0.8 ~ 0.5 μ 程度のものが好ましく、またその粒度分布も狭い程よいとされている。一方上記粒子径が小さくなると、その比表面積が大となり、当然に剪断時における粘度が高くなる。これは最近の高速印刷機に適用されるコート紙用塗被料として用いる時は、塗被料の延びが悪いため最大の難点となる。また上記塗被料の延びゆきも高剪断時の低粘性を確保するには、例えば炭酸カルシウム粒子を高濃度水系において、分散剤の存在下に強力攪拌する方法や炭酸カルシウム粉末と少量の水とを強力練和したのち水を加え希釈結果を期する方法 [Hagemeyer, B.W., Tappi

Monograph Ber., No 88, P 68] 等が知られています。しかしながら之等の方法では、低粘性化と共に炭酸カルシウム粒子の粉碎による微細化が起り、高剪断時における粘度が高くなり、また粒度分布が拡がる難点がある。

最近、上記微細炭酸カルシウム粒子の高剪断時粘度を、ある程度低下させる高分子分散剤が研究開発されたが、この分散剤を用いても、配合塗被料の高剪断時の流動性改善(低粘度化)には役立たない。また上記粒子径の減少による比表面積の増大は、該炭酸カルシウム粒子に吸着消費される塗被バインダー量の必然的増大を意味し、これは紙工場強度の低下及び印刷時の所謂紙むけ(ピッキング)現象の増大につながる。更に塗被料の低粘度化を計るには、その濃度を低下させればよい

が、これは乾燥エネルギー損失の増加を招来し、また塗工層の紙むけ(ピッキング)抵抗の向上には、バインダー用量の増大が有利であるが、これによれば得られる塗工層の白色度、不透明度、光沢等が低下するのみならず、インキ吸着性も悪化し、印刷時トラブルの原因となる。勿論之等は被写真層の低下及びバインダー用量の増加は、経済的にも甚だ不利である。

以上のように現在知られている被写真用顔料としての炭酸カルシウムは、問題を解決されるべき問題を有するものであり、紙業界においては、既に高顔料固形分濃度で低粘性を示し有利に用い得ると共に、バインダー消費量の増加を伴わず、所望の優れた顔料特性を兼し得る新しい微細炭酸カルシウム粒子及びこれを含む水系分散体の出現

配合する時には、上記炭酸カルシウム粒子相互の充填密度が高まり、かくして当業界の要望に合致する高濃度低粘性の炭酸カルシウム水系分散体が提供できることを見い出した。本発明は上記知見に基づいて完成されたものである。

即ち本発明は、平均粒径が0.1～1.0μmの沈降性炭酸カルシウム(I)6.0～9.5重量%と、上記平均粒径の0.8～0.8倍の平均粒径を有する沈降性炭酸カルシウム(II)5～6.0重量%との混合炭酸カルシウム100重量部に、高分子ポリカルボン酸系分散剤0.1～1.0重量部及び無機電解質0.01～1.0重量部を配合してより、全固形分濃度が8.0～8.0重量%であることを特徴とする高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体、並びに上記高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体の100%乾

が強く要望されている。

また水系顔料用としての微細炭酸カルシウムは、通常酸化チタン等の白色顔料と併用されて既に高光沢エマルジョン顔料として有利に用い得るものであるが、該顔料業界においても、上記した紙業界と略々同様に、高顔料濃度で低粘性に問題でき、しかも樹脂ビヒタル消費量の少ない炭酸カルシウム水系分散体の出現は、かわりに期待される所である。

本発明者らは兼ねてより炭酸カルシウムにつき研究研究を重ねて来たが、その過程で特定の均一な粒子様と粒子形状とを有し、しかも上記粒子様が特定の液体で相互に相溶なつてゐる2種の微細炭酸カルシウムを、特定位合でブレンドし、これに更にある種の分散剤及び無機電解質の所定量を

配合して、バインダー6～25重量部を配合してより、全固形分濃度が6.0～7.5重量%であることを特徴とする高濃度低粘性炭酸カルシウム系被写真成物に係る。

本明細書において、炭酸カルシウム粒子につき用いる平均粒径を示す語は、該粒子の電子顕微鏡写真に上る個数分布の算術平均径 (D₄₀₀, μm) をいい、幾何標準偏差 (σ₈) が1.5以下であるものとする。

本発明においては上記の通り相互に特徴の液体で相溶な平均粒径を有する2種の沈降性炭酸カルシウムを併用することを必須とする。之等は、いずれも公知であり、その製法も特に制限はなく、各種の方法によればよいが、例えば主成分とする平均粒径0.1～1.0μmのそれ(I)は、特公昭54-

1981年7月記載の方法即ち水酸化カルシウムと平均粒径0.1μの水溶の立方形炭酸カルシウムとを含む水溶液（又はこれにアルカリ金属重炭酸塩を加えた水溶液）を含炭酸ガス気体中に0.2～2.0μの液滴として噴霧する工程と、上記工程から放出する水溶液に水酸化カルシウムを加え、これを含炭酸ガス気体中に0.2～2.0μの液滴として噴霧する工程とを備える方法により製造されるのが好ましい。上記炭酸カルシウム(I)としては、より好ましくは平均粒径0.2～0.5μのものを利用でき、これは特に強光沢の高級印刷紙用に最適である。また副成分とする平均粒径水上記炭酸カルシウム(I)の0.1～0.3倍である沈降炭酸カルシウム(II)は、通常の炭酸ガス法により容易に製造できる。炭酸カルシウム(II)は、微細粒子の特性を最

大に發揮させるため、粒子生成後乾燥工程を得ないで、固形分濃度約15重量%以上の粉状体とするかもしくはこれを通過脱水してケーキ状とした形態のものを用いるのが好ましい。

上記二種の沈降炭酸カルシウムの併用は、特に炭酸カルシウムの充填密度を最密状態乃至これに近い高密度に保ち得ると共に、得られる水系分散体の顕料特性を非常に良好なものとし得る。特に炭酸カルシウム(II)は、前述したように顕料として最も好適を平均粒径を有しており、また炭酸カルシウム(II)は、その平均粒径及び固含量に基づいて、上記炭酸カルシウム(I)との粒子の充填密度を最大限に向上させ得、しかも該炭酸カルシウム(II)の顕料としての特性を実質的に亂すしない。しかるに炭酸カルシウム(II)单独或は、これと他の粒径

の炭酸カルシウムと併用する時にはいかなる併用割合においても、所望の高密状態の充填効果は期待できず、本発明の所期の高濃度低粘性を具備する水系分散体は得られない。また炭酸カルシウム(I)を用いない時には、他の粒径の炭酸カルシウムをいかに併用しようとも顕料特性自体が満足できず、実用的でない。

本発明の水系分散体は、上記特定の炭酸カルシウム(I)及び炭酸カルシウム(II)の特定割合混和物に、所定の分散剤及び無機電解質を配合したものである。上記分散剤としては、従来より公知の各種高分子ポリカルボン酸系分散剤を用い得る。該分散剤としては例えばアクリル酸系化合物、アクリル酸-マレイン酸共重合物、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合物及びマレイン酸とステレン、醇

酸ビニル又はエチレンとの共重合物から選ばれ、重合物中に少なくとも1モル、好ましくは少なくとも2モルのカルボキシル基を含有する分子量500～100000好ましくは1000～50000の水溶性物質及びそのアルカリ塩（アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等）を好ましく用い得る。その使用量も通常の範囲と異なるものではなく、上記混合炭酸カルシウム100重量部に対し0.1～1重量部、好ましくは約0.5～0.8重量部用いられ、これにより充分所期の効果を発し得る。

また無機電解質は、カルシウム、亜鉛及びマグネシウムの水酸化物、塩化物、硫酸塩及び磷酸から選択される。該無機電解質は、上記混合炭酸カルシウム100重量部に対し0.1～10重量部、好ましくは約0.1～5重量部の範囲で用いられる。

その使用によれば、上記混合炭酸カルシウム各種子表面の水和層がより少なくなり、之等の充填密度を一層向上でき、また被紙性能の向上を計り得る。

上記炭酸カルシウム(I)、炭酸カルシウム(II)、高分子ポリカルボン酸系分散剤及び酸性電解質の所定量配合によつて、本発明の固形分散度が60～80重量%の高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体が得られる。その見掛け粘度は、ブルックフィールド直回転粘度計(ヨー粘度)による、80°C、10 rpmの低剪断時で1000 cps以下であり、またハーキュレス高剪断粘度計(ヨー粘度)による10 rpm、ボップム、1100 rpmの高剪断時で500 cps以下であり、いずれも従来かかる高濃度版では例のない低粘性で流動性の優れたものである。

本発明の上記水系分散体の製造は、基本的には通常の方法と同様にして行なうことができる。その具体例としては、例えばまず高速回転するインペラ式攪拌機を備えた適當な容器に、固成分とする炭酸カルシウム(II)の水懸濁液もしくはそのプレス脱水ケーキを仕込み、これに所定量の高分子ポリカルボン酸系分散剤水溶液の一部もしくは全部を加え、攪拌混合して一次分散体液を調製する。次いでこの一次分散体液に主成分とする炭酸カルシウム(II)粉末を攪拌下に徐々に加え、更に最終水系分散体の粘度に応じて分散剤水溶液を適量加え、攪拌を進め攪拌混合することにより容易に調製される。

かくして本発明の高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体を得る。

本発明はまた上記水系分散体を用いた高濃度低粘性炭酸カルシウム系被紙組成物にも関している。

本発明の被紙組成物は、上記水系分散体に特定量のバインダーを配合してなり、高濃度及び低粘度を有する点に特徴付けられる。上記バインダーには、施工分野において通常用いられる公知の各種バインダーがいずれも用いられる。その具体例としては、例えばでん粉、麦性でん粉、カゼイシン、ステレン-ブタジエン共重合体、アクリル-ステレン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体及びアクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体等を例示できる。之等は水系被紙の分野においては、通常ビヒタルと呼ばれ、

本明細書においてバインダーとは、之等被紙分野におけるビヒタルをも含む意味で用いるものとする。之等は夫々単独でもまた2種以上混合しても同様に用い得る。上記バインダーの使用量は、上記水系分散体の乾燥固形分100重量部当り、5～20重量部程度とするのが適当である。

本発明の被紙組成物は、上記水系分散体に、上記バインダー及び必要に応じて通常の添加剤例えば消泡剤、保水剤、潤滑剤、レベリング改良剤、耐水化剤、着色剤等を添加し、常法に従い攪拌混合することにより得られる。

かくして得られる被紙組成物は、全固形分散度が60～70重量%と、非常に高濃度であり、しかも低粘度を有し、これを基材上に塗布し、以後常法により乾燥を行なうことにより、接着強度が

著しく向上された施工層を形成し得る。

本発明組成物を適用し得る基材としては、例えば天然パルプ紙、合成パルプ紙、天然合成混抄紙、合成フィルムシート等の各種シート状物を例示できる。

以上詳述した通り本発明の高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体は、高濃度水系で平均粒径が特定の比で相宜に具なつてある二種の炭酸カルシウム粒子を用いしかも之等と共に所定の分散剤及び無機電解質を用いたため、上記粒子間の充填密度が高く即ち粒子間空隙が非常に小さくなり、既空隙を占める水の遊離が生じ、そのため高濃度水系でも見掛け粘度の上昇は起らず、むしろ低下し、特に高剪断時の流動性が改善される。

のこととは、本発明水系分散体にパインダーを

る。

更に本発明塗被組成物を用いて得られる施工紙は、粒子の密充填に基づいて、より致密な施工面を有され、その光沢性、不透明性等の物性がより一層向上しているに加え、普通炭酸カルシウム顕料本来の増白性、インキ受理性等の適性は何ら損をわれない利点もある。

このように本発明は既に高級印刷用紙等に適した優れた諸特性を具備する塗被組成物及びこれに利用される水系分散体を提供するものであり、その価値は極めて大きい。

以下本発明の特徴とする所を一層明らかにするため実施例、比較例及び参考例を挙げる。各例中都及びるとあるは、重量部及び重量%を示すものとする。

組合した塗被組成物を用いて得られる施工紙が、従来の普通炭酸カルシウム水系分散体を用いた塗被組成物（粒子の充填密度が高められていないもの）による施工紙に比して、施工層の通気性を評価する通気度が非常に高くなつてることからも明らかである。

また本発明水系分散体を用いた塗被組成物を適用して得られる施工紙は、接着強度が著しく向上している。これは上記充填密度の向上された粒子を含む組成物にあつては、その施工層形成において、パインダーの密着が起りにくく、そのため基材紙へのパインダーの浸透がより少くなり、施工層全般に亘つてパインダーが均一に分布し、また該パインダーとするラテックス粒子と、顕料粒子との接着が効果的に行なわれるためと考えられ

実施例 1

平均粒径 (D₁) が 0.044mm (D₁ の 0.8 倍) で固形分濃度が 16% の沈降炭酸カルシウム (I) の水懸濁液 6.86L (0.600) として 100g, 6.25g) を、 1/2 のスタンレス容器に付込み、 1/2 馬力ダイスバー (浅田株式会社製、 オウレスデゾルバー型攪拌機) 搅拌下に、分散剤として「アーティー 40」 (東亜合成株式会社製、 アクリル酸ボリマー) の 40g 水懸濁液 47.5L (固形分量 1.92) 及び 300g 水酸化カルシウム水懸濁液 7L (0.6 (OH) ₂ として 1.4L) を加え、 10 分間攪拌混合し、 一次分散体液を調製する。

次いで上記一次分散体液に、平均粒径 (D₁) が 0.204mm の沈降炭酸カルシウム (II) の粉末 1500g (9.375g) を徐々に加えながら攪拌を続け、

更に 10% 水酸化カルシウム水溶液 2.5% (Ca(OH)₂ として 6.2%) を加え回転速度の速いところで 20 分間攪拌混合し、固形分濃度が 7.1% の水系分散体を得た。

この水系分散体の低剪断時見掛粘度 (B-粘度、ブルックフィールド型回転粘度計、30°C, 60 rpm) 及び高剪断時見掛粘度 (H-粘度、ハーキュレス高剪断粘度計、30°C, ポップム, 1100 rpm) を夫々固定した結果を第 1 表に示す。

実施例 1

平均粒径 (D_x) が 0.015 μm で固形分濃度が 5.9% の沈降炭酸カルシウム (I) のフィルタープレス脱水ケーキ 3000 g (CaCO₃ として 1000 g) を 5 L のステンレス容器に仕込み、1/2 馬力ディスパークリング下に、分散剤として「アンモニア」

及 (II) の平均粒子及び使用量を夫々第 1 表記載の通り変化させる以外は、同様にして夫々水系分散体を得る。之等の濃度及び見掛け粘度を同様にして求めた結果を第 1 表に示す。

比較例 1 ~ 3

実施例 1 において沈降炭酸カルシウム (I) を用いることなく沈降炭酸カルシウム (II) を単独で用い、また水酸化カルシウムを一定量添加する以外は同様にして水系分散体 (比較例 1) を得る。

また上記比較例 1 において分散剤として「ボイズ 621」 (花王石鹼株式会社製、アクリル酸とマレイン酸との共重合物のナトリウム塩) を、顕微鏡用分 100 部に対し、固形分量で 1.0 部用い同様にして水系分散体 (比較例 2) を得る。

更に平均粒径 (D_x) が 0.015 μm の沈降炭酸カルシ

特開昭57-184430 (7)
の 4.0% 水溶液 7.6 g (固形分量 8.0 g) 及び 3.0% 水酸化カルシウム水溶液 1.5 g (Ca(OH)₂ として 6.2%) を加え、10 分間攪拌混合し、一次分散体液を得る。

次いで上記一次分散体液に、平均粒径 (D_x) が 0.015 μm の沈降炭酸カルシウム (II) の粉末 1500 g を徐々に加えながら攪拌を続ける。更に 5.0% 水酸化カルシウム水溶液 2.5 g (Ca(OH)₂ として 6.2%) を加え、回転速度の速いところで 20 分間攪拌混合して固形分濃度 7.0% の水系分散体を得た。

このものの低剪断時及び高剪断時ににおける見掛け粘度を実施例 1 と同様にして求めた結果を第 1 表に示す。

実施例 4 ~ 6

上記実施例 1 及び 3 で用いた沈降炭酸カルシウ

ムを単独で顕料として用い、その 100 部に「ボイズ 621」の 1.0 部 (固形分量) を加え、実施例 1 と同様にして水系分散体 (比較例 4) を得る。

各例で得た分散体の濃度及び見掛け粘度を第 1 表に示す。

比較例 4 及び 6

平均粒径 (D_x) が 0.015 μm (比較例 4) 及び平均粒径 (D_x) が 0.045 μm (比較例 6) の微細沈降炭酸カルシウムを夫々単独で顕料として用いる以外は実施例 1 と同様にして (但し分散剤用は夫々固形分量で 4.0% 及び 6.0% とした) 水系分散体を得る。これらの見掛け粘度及び濃度を第 1 表に示す。

参考例 1

カオリン (JW-86, エンダルハード ミネラ

第 1 表

ルメ アンド ケミカルズ コーポレーション製)

100部に、「アーリント-40」0.1部(固形分量)を加え、実施例1と同様にして固形分濃度70%の水系分散体を得る。その見掛け粘度を第1表に示す。

例No	炭酸カルシウム組成				B-粘度 cps	H-粘度 cps	固形分 濃度%			
	平均粒子径		混合重量比							
	D ₁	D ₂	D ₁	D ₂						
実施例1	0.20	0.04	94	6	600	470	71			
〃 3	0.20	0.08	68	40	480	305	70			
〃 8	0.26	0.08	70	80	600	480	71			
〃 4	0.36	0.08	90	10	420	490	71			
〃 5	0.30	0.20	60	40	700	350	72			
〃 6	0.50	0.12	80	20	220	280	70			
比較例1	0.30	-	100	0	10,000	1,110	70			
〃 1	0.30	-	100	0	750	2,820	71			
比較例2	0.50	-	100	0	250	3,400	70			
〃 4	-	0.08	0	100	1,500	20	50			
〃 5	-	0.04	0	100	7,600	15	50			
参考例1	(カオリン)				215	800	70			

上記第1表より、本発明の水系分散体(実施例No.1~6)は、いずれも二種の炭酸カルシウムを併用したことに基づいて、高濃度水系においても見掛け粘度が低く、特に高剪断時(H-粘度)の顕著な改善(流動性向上)が認められることが判る。

〈被覆組成物の調製〉

上記各例で得た水系分散体100部(固形重量として)に、精成でん粉(日本食品加工株式会社製、M84400)8部及びラテックス(住友ノーマタック株式会社製、BN807)1部を均一に混合して、本発明の被覆組成物No.1~6、比較組成物No.1~5及び参考組成物No.1の夫々(各番号は夫々実施例、比較例及び参考例に対応する)を調製する。

〈施工性性試験〉

上記で得た各組成物の夫々をメートル坪量84kg/m²の原紙のフェルト側に、施工量が夫々11.6±0.8g/m²となるように、コーティングロフトを用いて手塗りし、直轄乾燥後、シーザンゲ(±30℃、65±5%)を一夜行ない、次いでスーパーカレンダー処理(最高50kg/cm²、アルドロール温度60℃、原紙回数8回)して、仕上げた。得られた各施工紙の性質を以下の方法により夫々調べた。

(i)透気度: JIS Z 8117による。

(ii)ビック強度: ピックキングオイル「L」(TY-10)を用い、IGT 印刷適性試験機(鹿谷機械製)により測定する。

(iii)耐光性度: JIS Z 8143による。

得られた結果を用いた組成物の濃度と共に下記第2表に示す。

第 2 表

組成物名	組成物濃度(%)	油工紙性能		
		透気度(秒)	ピック強度(cm/分)	光沢度(75度)(白紙面)
本 発 明 例	64	2050	165	64
	68	1500	157	65
比 較 例	64	1640	159	64
	68	2000	160	63
本 発 明 例	65	1470	167	61
	68	1750	172	67
参考例	58	1150	125	58
	67	1160	108	64
	57	1140	129	52
	48	910	85	70
	48	890	54	76
	68	2700	154	67

上記第2表より、本発明の油被組成物は、これ

特開昭57-184430(9)を用いて得られる油工紙に、優れた透気度、ピック強度を与えることが明らかであり、光沢度も公知のそれらと遜色はなく、従つて各種高級印刷用紙被料として極めて有用である。

＜油被性能試験＞

上記実験例で得た本発明水系分散体及び比較のため比較例1で得たそれの夫々を用い、下記第3表に示す組成の高光沢エマルジョン油被を作成した。

第 3 表

	本発明品	比較品
(炭酸カルシウム/酸化チタン) アリド比	10/15	10/15
実施例3の分散体	7.8部	—
比較例1のアリド	—	7.8部
酸化チタン単	18.7	18.7
エマルジョン漆(固形分)	28.5	28.5
ブチルセロソルブ	1.0	1.0
ブロビレンダリコール	5.0	5.0
ノイダンR&102	0.8	0.8
ノブコNDW	0.8	0.8
デモールEP	0.8	0.8
水	33.4	42.5
UV, V, (%)	55	60

第3表中酸化チタン²は、「マイペーパーM-930」(石原産業社製品)を用いた。またエマルジョン漆³は、「モンコートZ0821」(大日本インキ化学社製品、アクリル-ステレン共重合エマルジョン、N.V. - 51%)を用いた。

上記で調製した各油被の油被性能を以下の通り求めた結果を第4表に示す。

①油被引張り強度；0.10mm厚油被につき、1号ダンベルに切断し、引張り速度60mm/分で測定した。

②油被膜固光沢；JIS K 5400(1979年)により測定した。

手 続 補 正 書 (自 別)

昭和56年7月3日

第 4 表

	本発明品	比較品
地盤引張り強さ (kg/cm ²)	0.13	0.08
地盤鏡面光沢 (60°-60°)	7.0	6.4

上記第3表及び第4表より、本発明水系分散体は、これを用いてN.T.を高めた高光沢エマルジョン塗料を面倒でも、また得られる塗料は地盤引張り強さ及び地盤鏡面光沢において非常に改善された特性を付与し得ることが明らかである。

(以上)

代理人 弁理士 三枝英二

特許庁長官 島田春樹

1. 事件の表示

昭和56年特許願第69140号

2. 発明の名前 高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体及び塗被組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

株式会社 白石中央研究所

4. 代理人

大阪市東区平野町2の10 平和ビル内 電話06-203-0941(代)

(6521) 弁理士 三枝英二



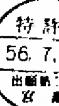
5. 補正命令の日付

自 勘

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 明細書中特許請求の範囲の項及び

発明の詳細を説明の項



8. 補正の内容

別紙添附の通り

特許請求の範囲

① 平均粒径が0.1～1.0μmの沈降炭酸カルシウム(1)6.0～9.0重量%と、上記平均粒径の0.2～0.8倍の平均粒径を有する沈降炭酸カルシウム(2)5～40重量%との混合炭酸カルシウム100重量部に、高分子ポリカルボン酸系分散剤0.1～1.0重量部及び無機電解質0.01～1.0重量部を配合してなり、全固形分濃度が6.0～8.0重量%であることを特徴とする高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体。

② 高分子ポリカルボン酸系分散剤が、アクリル酸系化合物、アクリル酸-マレイン酸共重合物、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合物及びマレイン酸とステレン、酢酸ビニル又はエチレンとの共重合物から選ばれ、重合物中に少なく

頁	行	誤	正
9	6～7	沈降性	沈降
14	12	精 塩	精鹽
23	6	付込み	仕込み

(以上)

とも15%のカルボキシル基を含有する分子量600~100000の水溶性物質及びそのアルカリ塩である特許請求の範囲第1項に記載の分散体。

④ 繊維電解質がカルシウム、亜鉛及びマグネシウムの水酸化物、塩化物、硫酸塩及び磷酸塩から選ばれる特許請求の範囲第1項又は第3項に記載の分散体。

⑤ 低剪断時見掛け粘度が1000cps以下及び高剪断時見掛け粘度が500cps以下である特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の分散体。

⑥ 平均粒径が0.1~1.0μの沈降炭酸カルシウム(I)60~95重量%と、上記平均粒径の0.2~0.8倍の平均粒径を有する沈降炭酸カル

メタクリル酸エチル共重合体から選ばれた少なくとも1種の水性エマルジョンである特許請求の範囲第5項に記載の組成物。

特開昭57-184430 (11)
シウム(I)6~40重量%との混合炭酸カルシウム100重量部に、高分子ポリカルボン酸系分散剤0.1~1.0重量部及び無機電解質0.01~1.0重量部を配合してなり、全固体分重量が60~80重量%である高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体の100乾燥重量部に、バインダー5~25重量部を配合してなり、全固体分重量が60~75重量%であることを特徴とする高濃度低粘性炭酸カルシウム系塗被組成物。

① バインダーが、でん粉、麦性でん粉、カゼイン、ステレン-ブタジエン共重合体、アクリル-ステレン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリル酸エチル共重合体、メタクリル酸エチル共重合体及びアクリル酸エチル-

手 続 補 正 書(自第)

昭和56年10月21日

特許庁長官 島田春樹 殿

1. 事件の表示

昭和56年特許 第69140号

2. 発明の名称 高濃度低粘性炭酸カルシウム水系分散体及び塗被組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

株式会社 白石中央研究所

4. 代理人

大阪市東区平野町2の10 平和ビル内 電話06-203-0941(代)
(6521) 井理士 三枝英一

5. 補正命令の日付

自発

6. 補正により増加する発明の数

特許庁
56.10.23

7. 補正の対象 明細書中説明の誤謬な説明の項

8. 補正の内容

別紙参照の通り

補 正 の 内 容

- (1) 明細書第12頁第4行「好ましい」とあるを「実用上好ましい」と訂正する。
- (2) 明細書第16頁第6行「所定量の」とあるを「所定量の無機電解質の水懸濁液及び」と訂正する。
- (3) 明細書第16頁第13行「される。」とあるを次の通り訂正する。
 「される。また本発明の水系分散体は、炭酸カルシウム(I)及び炭酸カルシウム(I)の水懸濁液を予め懸拌混合し、常法に従い脱水、乾燥、粉碎後、得られる混合炭酸カルシウム粉体に、所定量の無機電解質の水懸濁液及び高分子シリカカルボン酸系分散剤水溶液を加えて懸拌混合することによつても容易に調製することができる。」
- (4) 明細書第25頁第4行「…に示す。」とあるを次の通り訂正する。

「…に示す。」

実施例7

平均粒径 (D_1) が 0.08 μ (= D_1 の 0.4 倍) で 固形分濃度が 10 % の沈降炭酸カルシウム(I) の 水懸濁液 1000 g ($CaCO_3$ として 1000 g, 40 %) と、平均粒径 (D_1) が 0.2 μ で 固形分濃度が 10 % の沈降炭酸カルシウム(I) の 水懸濁液 1500 g ($CaCO_3$ として 1500 g, 60 %) とを、40 % のステンレス容器に仕込み、5馬力ディスパーザで懸拌混合後、脱水、乾燥、粉碎して混合炭酸カルシウム粉体を得る。

次いで上記粉体 100 g に対して、分散剤として「アロッテ-40」を 固形分換算で 1.5 g および水酸化カルシウムを $Ca(OH)_2$ として 1.0 g となる割合で水と共に加え、以後実施例1と同様に懸拌混合して 固形分濃度 70 % の水系分散体を得た。

このものの見掛け粘度を同様にして求めた結果を第1表に示す。」

- (5) 明細書第28頁第1表中「実施例6」の項と「比較例6」の項の間に、下記「実施例7」の項を挿入する。

7	0.20	0.08	60	40	560	280	70
---	------	------	----	----	-----	-----	----

- (6) 明細書第29頁第2行及び第11行に夫々「ム1～6」とあるを、それぞれ「ム1～7」と訂正する。

- (7) 明細書第31頁記載の第2表の「本発明組成物ム6」の項の後に、下記「本発明組成物ム7」の項を追加する。

7	63	1860	152	66
---	----	------	-----	----

（以 上）

PAT-NO: JP357184430A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57184430 A
TITLE: HIGH CONCN. LOW VISCOSITY
CALCIUM CARBONATE AQUEOUS
DISPERSION AND COATING
COMPOSITION THEREFOR
PUBN-DATE: November 13, 1982

INVENTOR- INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FURUSAWA, YONEMASA	
TSUKISAKA, RYCGO	
KANAGUCHI, TOSHIO	
NOBUHARA, MASAAKI	

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KK SHIRAI SHI CHUO KENKYUSHO	N/A

APPL-NO: JP56069140

APPL-DATE: May 7, 1981

INT-CL (IPC): B01J013/00 , B01F017/00 ,
B01F017/52 , C09D001/00 ,
D21H001/22

US-CL-CURRENT: 523/220

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the high concn. low viscosity calcium carbonate aqueous dispersion by compounding a dispersant and an inorg. electrolyte to two kinds of calcium carbonates which have specific uniform particle sizes and a particle shapes respectively and of which particle sizes are differet to each other.

CONSTITUTION: To 100pts.wt. mixed calcium carbonate consisting of 60~95wt% precipitated calcium carbonate I with an average particle size of 0.1~1 μ m and 5~40wt% precipitated calcium carbonate II having an average particle size 0.2~0.8 times of the above described average particle size, 0.1~10pts.wt. high molecular polycarboxilic acid type dispersant such as polyacrilic acid or the like and 0.01~1.0pts.wt. inorg. electrolyte such as calcium hydroxide or the like are compounded. By this method, filling density of mutual calcium carbonate particles is enhanced and the high concn. low viscosity calcium carbonate aqueous dispersion is obtained.

COPYRIGHT: (C)1982, JPO&Japio

PTO 08-6787

CC=JP DATE=19821113 KIND=A
PN=57184430

HIGH CONCENTRATION LOW VISCOSITY CALCIUM CARBONATE AQUEOUS DISPERSION
AND COATING COMPOSITION THEREWITH
[Konodo teinensei tansan karushiumu suikeibunsan
oyobi tohisoseibutsu]

Yonemasa Furusawa, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. August 2008

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY (19) : JP

DOCUMENT KIND (12) : A

(13) : PUBLISHED UNEXAMINED PATENT APPLICATION (Kokai)

PUBLICATION DATE (43) : 19821113 [WITHOUT GRANT]

PUBLICATION DATE (45) : 19821113 [WITH GRANT]

APPLICATION NUMBER (21) : 56-069140

APPLICATION DATE (22) : 19821113

PRIORITY DATE (32) :

ADDITION TO (61) :

INTERNATIONAL CLASSIFICATION (51) : B01J 13/00; B01F 17/00; B01F 17/52; C09D 1/00 // D21H 1/22

DOMESTIC CLASSIFICATION (52) :

PRIORITY COUNTRY (33) :

PRIORITY NUMBER (31) :

PRIORITY DATE (32) :

INVENTOR (72) : FURUSAWA, YONEMASA; TSUKISAKA, RYOGO; KANAGUCHI, TOSHIO; NOBUHARA, MASAAKI

APPLICANT (71) : SHIRATISHI CHUO KENKYUSHO:KK

TITLE (54) : HIGH CONCENTRATION LOW VISCOSITY CALCIUM CARBONATE AQUEOUS DISPERSION AND COATING COMPOSITION THEREWITH

FOREIGN TITLE [54A] : Konodo teinensei tansan karushiumu suikeibunsan oyobi tohisoseibutsu

[Amendments have been incorporated into the main body of the text.]

Specification

1. Name of this invention

High concentration low viscosity calcium carbonate aqueous dispersion and coating composition therewith

2. Claim(s)

[1] High concentration low viscosity calcium carbonate aqueous dispersion prepared by compounding 100 wt. parts of mixed calcium carbonate consisting of 60 - 95 wt.% of precipitated calcium carbonate (I) with an average particle size of 0.1- 1 μm and 5 - 40 wt.% of precipitated calcium carbonate (II) having an average particle size 0.2 - 0.8 times the above described average particle size, 0.1- 10 parts wt. of high molecular polycarboxylic acid type dispersant and 0.01 - 10 parts wt. of inorganic electrolyte, wherein the total solid content concentration is 60 - 80 wt.%.

[2] High concentration low viscosity calcium carbonate aqueous dispersion according to Claim 1, wherein said high molecular polycarboxylic acid dispersant is selected from an acrylic acid polymer, acrylic acid-maleic acid copolymer, acrylic acid-acrylic acid ester copolymer, and copolymer of maleic acid and styrene, vinyl acetate, or ethylene, which is a water-soluble material having at least 15% carboxyl group in the polymer and has a molecular weight of 500 - 100,000.

* Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

[3] High concentration low viscosity calcium carbonate aqueous dispersion according to Claim 1 or 2, wherein the inorganic electrolyte is selected from hydroxides of calcium, zinc and magnesium, chloride salt, sulfate, and phosphate.

[4] High concentration low viscosity calcium carbonate aqueous dispersion according to Claims 1 - 3, wherein the apparent viscosity at the time of low shearing is 1,000 cps or less, and the apparent viscosity at the time of high shearing is 500 cps or less.

[5] High concentration low viscosity calcium carbonate coating material composition prepared by compounding 5 - 25 wt. parts of binder and 100 dry wt. parts of highly concentrated low viscosity calcium carbonate aqueous dispersion comprising 100 parts wt. of mixed calcium carbonate consisting of 60 - 95 wt.% of precipitated calcium carbonate (I) with an average particle size of 0.1 - 1 μm and 5 - 40 wt.% of precipitated calcium carbonate (II) having an average particle size 0.2 - 0.8 times of the above described average particle size, 0.1- 10 parts wt. of high molecular polycarboxilic acid type dispersant and 0.01 - 10 parts wt. of inorganic electrolyte, wherein total solid content concentration is 50 - 75 wt.%.

[6] High concentration low viscosity calcium carbonate coating material composition according to Claim 5, wherein the binder is a water-based emulsion of at least one kind selected from starch, denatured starch, casein, styrene-butadiene copolymer, acryl-styrene copolymer, methyl methacrylate-butadiene copolymer, ethylene-vinyl

acetate copolymer, acrylic acid ester polymer, methacrylic acid ester polymer and acrylic acid ester-methacrylic acid ester copolymer.

Detailed explanation of this invention

This invention pertains to high concentration low viscosity calcium carbonate aqueous dispersion and a coating composition therewith.

Conventionally, calcium carbonate, in the form of a water-based dispersion liquid, is widely used for paper coating, water-based coating, etc. For example, in the field of coated paper, calcium carbonate is used as a basic raw material of paper-coating substance along with other coated paper pigments, such as kaolin, clay, etc. Generally, the smaller the diameter of a calcium carbonate particle used as a coating material, the higher the glossiness of the coated paper surface becomes, providing a printing paper with excellent whiteness, untransparency, ink-receptibility, etc. Therefore, for high quality printing paper required to have excellent glossiness, calcium carbonate having a particle diameter of 1 μm or less, particularly about 0.2 - 0.5 μm , is preferable, and in addition, the narrowest possible particle distribution is considered suitable. On the other hand, when the aforementioned particle diameter becomes smaller, the relative area becomes greater to naturally increase the viscosity at the time of shearing. Such high viscosity, however, becomes a serious problem, as the spreadability of a coating material becomes insufficient when the material is used as a coat material for

producing a coated paper for recent high speed coaters. Moreover, in order to assure the spreadability of the aforementioned coat material (i.e., low viscosity at the time of high shearing), there are methods which power-stir calcium carbonate particles in a high density water system in the presence of a dispersant, or forcefully kneads calcium carbonate powder and a small amount of water and dilutes by adding water [Hagemeyer, R.W., Tappi Monograph Ser., No. 88, p58], etc. These methods, however, cause pulverization and refinement of calcium carbonate particles while the viscosity is lowered, leading to high viscosity at the time of low shearing, and moreover, widening the particle diameter distribution.

Although recent research has developed a high molecular dispersant capable of lowering the viscosity to a certain degree at the time of low shearing of the aforementioned fine calcium carbonate particles, the use of this dispersant is not useful for improving the fluidity (lowering the viscosity) at the time of high shearing of a composed coating material. Moreover, an increased relative area caused by the aforementioned reduced particle diameter means inevitable increase of coating binders which attach to said calcium carbide particle and consumed, essentially worsening the coat layer strength and increased picking phenomenon at the time of printing. Furthermore, in order to lower the [ILLEGIBLE] of a coating material, only the concentration has to be lowered. This, however, invites an increased loss of drying energy; moreover, it is effective in

improving the picking resistance of the coat layer; increasing the binder amount not only lowers the whiteness, non-transparency, glossiness, etc. of the obtained coated paper, but also worsens the ink receptibility and causes trouble during printing. In addition, lowering the density of a coat material and increasing the binder amount are certainly uneconomical.

1145

As described above, since the currently known calcium carbonate used as a pigment for coating material has various problems to be resolved, the paper industry has a strong need for the development of new fine calcium carbonate particles and a water-based dispersion that can manifest low viscosity at a particularly high concentration of solid pigment content as well as providing the desired excellent pigment properties without increasing the binder consumption.

Furthermore, since fine calcium carbonate used as a water-based coat material is particularly effective when combined with a white pigment, such as titanium oxide, and used as a high gloss emulsion coat material, similar to the aforementioned paper industry, the field of coating materials has equally a strong need for the development of calcium carbonate water-based dispersion having a high pigment concentration and low-viscosity and, moreover, consuming a lower amount of resin vehicle.

The developers of this invention conducted thorough research on calcium carbonate for some time, and during the course of this process, a discovery was made that, by blending two kinds of calcium

carbonates which have specific uniform particle sizes and particle shapes and moreover mutually different in their particle sizes in a certain relation, and compounding a specific amount of certain types of dispersant and inorganic electrolyte, the filling densities of the aforementioned two calcium carbonate particles were mutually increased to provide a highly concentrated low viscosity calcium carbonate water-based dispersion capable of meeting the needs of said industries. The present invention was completed based on the aforementioned knowledge.

That is, the present invention relates to (A) a highly concentrated low viscosity calcium carbonate aqueous dispersant characteristically prepared by composing 0.1 - 10 parts wt. of high molecular polycarboxylic acid type dispersant and 0.01 - 10 wt. parts of inorganic electrolyte with 100 wt% mixed calcium carbonate consisting of 60 - 95 wt% of precipitated calcium carbonate (I) with an average particle size of 0.1 - 1 μm and 5 - 40 wt% of precipitated calcium carbonate (II) having an average particle size 0.2 - 0.8 times the above described average particle size in a certain manner that the concentration of total solid content can be 60 - 80 wt.%, and also, (B) a highly concentrated low viscosity calcium carbonate coating composition characteristically prepared by compositing 5 - 25 wt. parts of binder and 100 dry wt. parts of the aforementioned highly concentrated low viscosity calcium carbonate aqueous

dispersant in such a way that the concentration of total solid content is 50 - 75 wt.%.

This invention assumes that the term "average particle diameter" of carbonate particle is a mathematic average diameter (D mod. μm) based on the quantity distribution obtained by the particle observation through an electronic microscope, and the geometric standard deviation (σ_g) is 1.5 or less.

It is essential for this invention that two kinds of precipitated calcium carbonates, having mutually different particle diameters satisfying a particular relationship, are used at the same time. Both of these materials are known substances, and the production method of these materials, which is not particularly restricted, may be any kind of technique. The main component (II) having an average particle diameter of 0.1 - 1.0 μm is preferably produced by, for example, a method described in Pat. No. 54-
[ILLEGIBLE] having a process that injects 0.2 - 2.0 mm droplets of an aqueous suspension solution (or aqueous suspension solution containing alkali metal bicarbonate) including calcium hydroxide and cubed calcium carbonate having an average granular diameter of less than 0.1 μm and a process that adds calcium hydroxide to the aqueous suspension solution flowing out from the aforementioned process and injects this liquid into a carbon-included gas as 0.2 - 2.0 mm droplets. More preferably, the aforementioned calcium carbonate (I) consists of droplets having an average granular diameter of 0.2 - 0.5

/146

μm, which is particularly suitable for glossy high quality printing paper. Moreover, the precipitated calcium carbonate (II), which is a sub-component having an average granular diameter 0.2 - 0.8 times the diameter of the aforementioned calcium carbonate (I), can be easily produced by a regular carbon dioxide method. The calcium carbonate (II) is, in practice, preferably a sludged material having 15 wt.% or higher solid content concentration prepared in the particle creation process without any drying process, or a cake-like material prepared by filtering and dehydrating the aforementioned sludged material.

The parallel use of the aforementioned two kinds of precipitated calcium carbonate not only maintains the filling concentration of calcium carbonate at the highest concentration or close to the highest concentration, but also makes the pigment characteristics of the obtained water-based dispersion liquid highly satisfactory. The calcium carbonate (I) has an average granular diameter particularly suited for a pigment as described above, while calcium carbonate (II) can maximally improve the filling density of the particles and the aforementioned calcium carbonate (I), and practically does not block the characteristic of said calcium carbonate (I). Moreover, when the calcium carbonate (I) alone or the calcium carbonate (I) and calcium carbonate of other particle diameters are used, the desired high density filling effect is unobtainable regardless of any mixing ratio, and therefore, a water-based dispersion of a specific high concentration and a low viscosity property of this invention cannot

be provided. In addition, when the calcium carbonate (I) is not used, the pigment property itself becomes unsatisfactory regardless of any particle diameter of other added calcium carbonate, and therefore, this method is impractical.

The water-based dispersion of this invention is prepared by adding a specific dispersant and an inorganic electrolyte to a mixture consisting of a specific ratio of the aforementioned particular calcium carbonate (I) and calcium carbonate (II). As the aforementioned dispersant, various conventionally known high molecular polycarboxylic acids are usable. Said dispersant is selected from an acrylic acid polymer, acrylic acid-maleic acid copolymer, acrylic acid-acrylic acid ester copolymer, and copolymer of maleic acid and styrene, vinyl acetate, and ethylene, among which a water-soluble material containing at least 15%, preferably 20% carboxyl group with a molecular weight of 500 - 100,000, preferably 1,000 - 50,000, and an alkali salt (alkali metal salt, ammonium salt, amine salt, etc.) are preferred. The usage amount, which is not different from the normal amount range, is 0.1 - 10 wt. parts, preferably about 0.8 - 5 wt. parts per 100 wt. parts of the aforementioned calcium carbonate mixture for sufficiently providing the expected effect.

Moreover, the inorganic electrolyte is selected from hydroxides of calcium, zinc, and magnesium, chloride salt, sulfate, and

phosphate. The amount of this inorganic electrolyte is 0.1 - 10 wt. parts, preferably about 0.1 - 5 wt. parts per 100 wt. parts of the aforementioned calcium carbonate mixture.

1147

The use of this material can further reduce the hydrous layer on each granular surface of the aforementioned calcium carbonate mixture to provide higher filling density of this material and improve the property of the coated paper.

By composing specific amounts of the aforementioned calcium carbonate (I), calcium carbonate (II), high molecular polycarboxylic acid type dispersion, and inorganic electrolyte, a highly concentrated low viscosity calcium carbonate aqueous dispersion of this invention, having a solid content density of 60 - 80 wt.%, can be formed. The apparent viscosity of this material is 1,000 cps or less at the time of 80°C, 60 rpm low shearing provided by a Brookfield rotary viscometer (B-viscosity) and is 500 cps or less at the time of 80°C, pop-A, 1100 rpm high shearing (H-viscosity); thereby, both materials have low viscosity and high fluidity not obtainable by any conventional highly concentrated liquid.

The aforementioned water-based dispersion of this invention is producable basically by the same conventional method. As a concrete example of a production method, such a dispersion is easily produced when an aqueous suspension liquid of calcium carbonate (II) used as a sub-component or a press-dehydrated cake of this material is put in an appropriate container equipped with a high speed rotary impeller

type stirrer, for example, and then a part of or a whole of prescribed amounts of aqueous suspension liquid of inorganic electrolyte and high molecular polycarboxylic acid type aqueous dispersion solution is added and mixed under stirring so as to prepare a primary dispersion liquid. Next, calcium carbonate powder (I) which is a main component is gradually added to this primary dispersion liquid under stirring, and after an additional dispersant aqueous solution is added corresponding to the viscosity of the final water-based dispersion, the materials are mixed under stirring at an increased speed. Moreover, the water-based dispersion of this invention can be easily prepared by premixing water suspension liquid of calcium carbonate (I) and calcium carbonate (II) under stirring, adding prescribed amounts of aqueous suspension liquid of inorganic electrolyte and an aqueous solution of high molecular polycarboxylic acid dispersion to obtained mixed calcium carbonate powder, and mixing those materials under stirring.

Thereby, the highly concentrated low viscosity calcium carbonate water-based dispersion of this invention is obtained.

This invention also relates to a highly concentrated low viscosity calcium carbonate coating composition using the aforementioned water-based dispersion.

The coating composition of this invention characteristically includes a prescribed amount of binder in the aforementioned water-based dispersion and has high concentration and low viscosity. Any

of various kinds of known binders normally used by the coated paper industry can be utilized in this invention. Concrete examples of binder are starch, denatured starch, casein, styrene-butadiene copolymer, acryl-styrene copolymer, methyl methacrylate-butadiene copolymer, ethylene-vinyl acetate copolymer, acrylic acid ester-polymer, methacrylic acid ester polymer and acrylic acid ester-methacrylic acid ester copolymer, and the like. These materials are usually referred to as vehicles in the field of water-based coat material, wherein the term "binder" in this patent description shall include the vehicles in the field of coat materials. Individual materials of these and a mixture of two or more kinds are used in the same manner. The appropriate usage amount of the aforementioned binder is about 5 - 25 wt. per 100 wt. parts of dry solid content of the aforementioned water-based dispersion.

To obtain the coat composition of this invention, the aforementioned binder and, if necessary, other regular additives, such as defoaming agent, water-retention agent, lubricant, leveling improving agent, water-proofing agent, coloring agent, and the like, are added and mixed under stirring by the law of the art.

Since the coat composition obtained in this manner is highly concentrated with 50 - 75 wt.% of total solid content concentration, and moreover, has low viscosity, coating this composition over a substrate and thereafter subjecting this composition to drying by the law of the art, a coat layer having drastically improved adhesion

strength is formed.

Examples of a substrate to which the composition of this invention can be applied are natural pulp paper, synthetic pulp paper, blended natural and synthetic paper, various kinds of sheet-like materials, such as synthetic film sheet, and the like.

As described above in detail, since the highly concentrated low viscosity calcium carbonate water-based dispersion of this invention consists of two kinds of calcium carbonate granules having average granular diameters differentiated from each other at a specific ratio and in addition a prescribed dispersant and an inorganic electrolyte, the filling density of the aforementioned granules becomes high (i.e., the space between granules becomes extremely small), thereby freeing the water occupying the space, and subsequently, apparent viscosity does not increase even though the dispersion is highly concentrated and water-based but rather decreases to provide an improvement to the fluidity, particularly for high shearing.

This phenomenon is also clear based on the fact that, compared with the coated paper formed from a coat composition of a conventional calcium carbonate water-based dispersion (i.e., composition not having an increased filling density), the coated paper produced from the coat composition having a binder in the water-based dispersion of this invention has an extremely [ILLEGIBLE] air-infiltration ratio used for evaluating the air-infiltration property of coated layer.

Moreover, the coated paper prepared by applying the coating composition of the water-based dispersion based on this invention has drastically improved adhesion strength. This is probably because, since the composition containing the aforementioned particles having an improved filling density hardly causes binder shifting during the coat-layer forming process, the permeation of the binder into the base paper is further lessened to allow uniform distribution of the binder to the entire coated layer while latex particles used as said binder and pigment particles are effectively adhered.

Furthermore, as other advantages of coated paper prepared using the coat composition of this invention, a finer coated surface is formed with densely filled particles to provide further improved physical properties, such as glossiness, opacity, etc. while the original properties of a fine calcium carbonate pigment, such as the whitening property, ink-receptibility, etc., are never affected.

As described above, since it provides a coating composition having various characteristics particularly suitable to high quality printing paper and the like, and the water-based dispersion utilized therefor, this invention is extremely valuable.

The following describes examples of this invention, comparison examples, and reference examples for further clarifying the characteristics of this invention. Note that "parts" and "%" in the examples respectively denote weight parts and weight %.

Example 1:

After 625 g (100 g CaCO_3 , 6.25%) of aqueous suspension liquid of precipitated calcium carbonate (II) having $0.04 \mu\text{m}$ (0.2 times the D_1) average granular diameter (D_{II}) and 16% solid content density were put in a [ILLEGIBLE] stainless container, and 47.5 g (solid content amount = 19 g) of 40% aqueous solution "Aron T-40" (acrylic acid polymer, product of Toa Gosei) and 7 g of 20% calcium hydroxide aqueous suspension liquid [1.4 g Ca(OH)_2] were added under stirring using a 1/2 horse power Disper (Cowles dissolver type stirrer, product of Asada Tekkosho), the materials were mixed under stirring for 10 min. to prepare a primary dispersion liquid.

Next, the aforementioned primary dispersion liquid was continuously stirred while 1,500 g of precipitated calcium carbonate (I) powder having $0.20 \mu\text{m}$ average granular diameter (D_1) were gradually added. Furthermore, 25 g of 20% calcium hydroxide aqueous suspension liquid [5 g Ca(OH)_2] were added and stirred at a high speed for 20 minutes to prepare a water-based dispersion having 71% solid content concentration. /149

The apparent viscosity of this water-based dispersion was measured at low shearing (B-viscosity, Brookfield type rotary viscometer, 80°C , 60 rpm) and at high shearing (H-viscosity Hercules high speed viscometer, 30°C , Pop-A, 1100 rpm). The respective results are shown in Table 1.

Example 2:

After 2,000 g (1,000 g CaCO_3) of filtered and pressed dehydrated cake having 0.08 μm of average granular diameter (D_{II}) and 50% solid content density were put in a 5 l stainless container, and 75 g (solid content amount = 30 g) of 40% aqueous solution "Aron T-40" and 15 g of 20% calcium hydroxide aqueous suspension liquid [8 g Ca(OH)_2] were added under stirring using a 1/2 horse power Disper, the materials were mixed under stirring for 10 min. to prepare a primary dispersion liquid.

Next, the aforementioned primary dispersion liquid was continuously stirred while 1,500 g of precipitated calcium carbonate (I) powder having 0.20 μm average granular diameter (D_{I}) were gradually added. Furthermore, 25 g of 20% calcium hydroxide aqueous suspension liquid [5 g of Ca(OH)_2] were added and stirred at a high speed for 20 minutes to prepare a water-based dispersion having 70% solid content concentration.

The apparent viscosity of this water-based dispersion was measured at low shearing and at high shearing. The respective results are shown in Table 1.

Examples 3 - 6:

A water-based dispersion was obtained in the same manner as described above except that the average diameters and usage amounts of precipitated calcium carbonates (I) and (II) were modified as described in Table 1. The densities and apparent viscosities of

these materials were obtained in the same manner as described above and shown in Table 1.

/154

Example 7:

10,000 g (1,000 g of CaCO_3 ; 40%) of precipitated calcium carbonate (II) water suspension liquid having 0.08 μm of average granular diameter (0.4 times the D_{II}) and 10% solid content density and 15,000 g (1,500 g of CaCO_3 ; 60%) of precipitated calcium carbonate (I) water suspension liquid having 0.2 μm of average granular diameter (D_I) and 10% solid content density were put in a 40l stainless container; then, this mixture was stirred by a 1/2 horse power Disper, dehydrated, dried, and pulverized to prepare a mixture of calcium carbonate powder.

Next, 1.5 g (amount converted to solid content) of "Aron T-40" and 1.0 g of calcium hydroxide [1.0 g of $\text{Ca}(\text{OH})_2$] were added with water per 100 g of the aforementioned powder, and these materials were stirred and mixed in the same way as described in the example 1, subsequently providing a water-based dispersion with 70% solid content concentration.

The apparent viscosity of this material was measured in the same way as described above and shown in Table 1.

Comparison examples 1 - 3:

Water-based dispersion (Comparison Example 1) was obtained in the same manner as described in Example 1, except that only the

/149

precipitated calcium carbonate (I) was used without any precipitated calcium carbonate (II), and calcium hydroxide was added at once.

Moreover, a water-based dispersion (Comparison Example 2) was obtained in the same manner as described in the comparison example 1, except that 1.2 parts (solid content) of "Boiz 521" (sodium salt of acrylic acid and maleic acid copolymer, product of Kao Sekken) were added per 100 parts of pigment solid content.

Furthermore, a water-based dispersion (Comparison Example 3) was obtained in the same manner as described in Comparison Example 6, except that 0.6 parts (in solid content) of "Boiz 521" were added per 100 parts of precipitated calcium carbonate having 0.5 μm of average granular diameter (D_1) used as pigment.

The concentration and apparent viscosity of dispersion obtained in each example is shown in Table 1.

Comparison examples 4 and 5:

Water-based dispersions (respective dispersant quantities were 40 g and 60 g in solid contents) were obtained in the same manner as described in Example 1, except that precipitated fine calcium carbonates having an average granular diameter of 0.03 μm (D_{II}) and precipitated fine calcium carbonates having an average granular diameter of 0.04 μm (D_{III}) were used as the respective pigments. The apparent viscosities and concentrations of these dispersions are shown in Table 1.

Reference example 1:

The same method described in Example 1 was performed for preparing a water-based dispersion having 70% of solid content concentration by adding 0.1 part (in solid content) of "Aron T-40" to 100 parts of Kaolin (JW-90, Engelhart Minerals and Chemicals Corp.)

/150

The apparent viscosity of this material is shown in Table 1.

Table 1

例 号 e)	試験カルシウム組成				B-粘度 cps	H-粘度 cps	固形分 濃度 %			
	平均粒子径 μ		混合重量比							
	D ₁	D ₂	D ₁	D ₂						
h) 實例 1	0.20	0.04	54	8	600	470	71			
" 2	0.20	0.06	69	40	480	805	70			
" 3	0.25	0.08	76	40	600	480	71			
" 4	0.30	0.08	90	10	420	490	71			
" 5	0.30	0.30	80	40	700	860	72			
" 6	0.50	0.12	60	20	220	250	70			
" 7	0.20	0.08	60	40	560	280	70			
j) 比較例 1	0.20	-	100	0	10,000	1,110	70			
" 2	0.30	-	100	0	780	8820	71			
k) 比較例 2	0.50	-	100	0	260	3400	70			
" 4	-	0.08	0	100	1,600	20	60			
" 5	-	0.04	0	100	7,400	15	50			
l) 参考例 1	(参考例)				215	690	70			
m) 高嶺土										

Key: a) Calcium carbonate composition; b) B-viscosity; c) H-viscosity; d) Solid content concentration %; e) Example No.; f) Average granular diameter; g) Mixing weight ratio; h) Example No.; i) Example 1; j) Comparison example 1; k) Comparison example 3; l) Example 1; m) Kaolin

As described in Table 1 shown above, although highly concentrated, every water-based dispersion of this invention (Examples No. 1 - 7) has low apparent viscosity because of the parallel use of two kinds of calcium carbonates, where drastic improvement (fluidity improvement) is recognized in high shearing (H₂ viscosity).

<Preparation of coating composition>

Coating compositions No. 1 - 7, Comparison Compositions No. 1 - 5, and Reference Composition No. 1 (each number corresponds to the respective Example, Comparison Example, and Reference Example) were prepared by evenly mixing 8 parts of phosphoric acid starch (MS #4600, Nihon Shokuhin Kako) and 10 parts of latex (SN807, Sumitomo Norgatack) in 100 parts (in solid content weight) of water-based dispersion obtained in each example described above.

<Coated paper property test>

Each composition obtained as described above was manually coated on the felt side of raw paper (84 g/m² basis weight) using a coating rod in such a way that the coating amount can be 11.5 ± 0.2 g/m², dried at room temperature, seasoned (20°C, 65% RH) overnight, and finished by a super calendering process (linear pressure = 50 Kg/cm, chilled roll temperature = 60°C, [ILLEGIBLE]). The properties of each obtained coated paper are examined by the following methods:

(1) Air infiltration ratio: Measured based on JIS P 8117

(2) Pick strength: Measured by an IGT printing adaptability tester (Kumagaya Riki) using picking oil "L" (TV-10)

(3) Glossiness ratio: Measured based on JIS P S142

The obtained results are shown in Table 2 below along with /151
along with utilized composition concentrations:

Table 2

表 2 a
f)

a)		b)	c) d)	e)	
組成物 No.	組成物 濃度(%)	通気度 (秒)	ピック強度 (cm/s)	施工紙性質	
g)	1	64	2060	166	64
	3	63	1600	167	63
	3	64	1640	168	64
	4	64	2000	160	57
	5	65	1470	167	61
	6	63	1750	172	57
		7	63	1860	152
h)	1	64	1160	185	68
	3	57	1160	108	64
	3	57	1140	189	63
	4	48	910	85	79
	5	48	190	64	76
i) 参照例	1	63	3700	164	67

Key: a) Composition No.; b) Composition concentration (%); c) Air infiltration ratio (sec); d) Picking strength; e) Glossiness ratio (75 degrees) (white surface); f) Coated paper properties; g) This invention; h) Comparison; i) Reference example 1

According to Table 2 shown above, the coating compositions of this invention clearly provide an excellent infiltration ratio and picking strength to a coated paper prepared from these compositions with the glossiness by no means inferior to that of conventional

paper, and therefore, the composition of this invention is an extremely effective water-based coating material for various kinds of high quality printing.

<Coating material property test>

The water-based dispersion obtained in the aforementioned Example 2 and the dispersion obtained in Comparison Example 1 used for comparison were applied for producing high gloss emulsion coating materials having the composition shown in the following table 3.

Table 3

	第 3 表		
	a)	b)	
c)	本発明品 (成膜カルシウム/酸化チタン) PVO 比	10/16	10/16
d)	実験例2の分散体	7.8%	-
e)	比較例1の	-	7.8%
f)	酸化チタン*	18.7	18.7
g)	エマルジョン** (固形分)	11.5	11.5
h)	ブチルセロソルブ	1.0	1.0
i)	ブ・ビレンダリコール	6.0	6.0
j)	ノイダント 102	0.2	0.2
k)	ノブコ KDW	0.2	0.2
l)	テモール EP	0.2	0.2
m)	*	8.4	12.6
	X, Y, W	5.5	5.0

Key: a) Product of this invention; b) Comparison product; c) (Calcium carbonate/titanium oxide) PVO ratio; d) Dispersion of Example 2; e) Dispersion of Comparison Example 1; f) Titanium oxide; g) Emulsion

(Solid content); h) Butyl cellsolve; i) Propylene glycol; j) Noigen RA102; k) Nobuko NDW; l) Demor RP; m) Water

In Table 3, "Tibake R-980" (product of Ishihara Jitsugyosha) was used as titanium oxide*. Moreover, "Boncoat EC821" (acryl-styrene copolymer emulsion, N.V. = 51%, product of Dainihon Ink Chemical) was used as the emulsion**.

Table 4 shows the results obtained by measuring the coat film properties of each prepared coating material described above using the following methods:

(1) Coat film tensile strength

0.10 mm thick coat film was cut into dumbbell-shaped specimen No. 1 and tested at a tensile speed of 50 mm/min.

(II) Coat film mirror surface glossiness: Measured based on JTS K 5400 (1979)

Table 4

1152

第 4 表

	a) 本発明品	b) 比較品
c) 錆鋼引張強さ (kg/mm ²)	0.13	0.08
d) 錆鋼鏡面光沢 (10°~60°)	7.0	5.4

Key: a) Product of this invention; b) Comparison product; c) Coat film tensile strength; d) Coat film mirror surface glossiness